

FEDERAL REPUBLIC  
OF GERMANY

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 196 21 681 A1

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>:

C 11 D 1/94

C 11 D 1/83

A 61 K 7/075

A 61 K 7/50

(21) Application no.: 196 21 681.8

//C07C 69/675

(22) Application date: 5/30/96

69/40, 31/18,

(43) Date of opening for

43/10, 43/13,

public inspection: 12/4/97

C07H 15/04,

GERMAN PATENT  
OFFICE

C07C 229/00

(71) Applicant:

(72) Inventor(s):

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf,  
DE

Ansmann, Achim, Dr., 40699  
Erkrath, DE;  
Kawa, Rolf, 40789 Monheim, DE;  
Podubrin, Stefan, Dr., 45481  
Mülheim, DE;  
Westfechtel, Alfred, Dr.,  
40724 Hilden, DE

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> malates & tartrates used for their  
pearl lusture properties.

(56) Citations in Opposition:

DE 32 12 420 A1

Pat. Abstr. Jap. C-117, Aug. 3

(1982) Vol. 6/No. 143 on JP-  
57-67510 A;

Pat. Abstr. Jap. C-594, May

11, (1989) Vol. 13/No. 199 on  
JP-1-22336 A;

Application for examination according to § 44 Pat Law has been  
made.

(54) Aqueous pearl luster concentrates

(57) New aqueous pearl luster concentrates are suggested,  
containing - based on the nonaqueous fraction -

(a) 1 to 99.1 wt% ester of polyvalent, possibly hydroxy-  
functionalized carboxylic acids with fatty alcohols with 6 to 22  
carbon atoms,

(b) 0.1 to 90 wt% anionic, nonionic, cationic, ampholytic and/or  
zwitterionic emulsifiers as well as

(c) 0 to 40 wt% polyols,  
with the specification that the quantitative statements make up  
to 100 wt%.

### **Specification**

#### **Area of the Invention**

The invention pertains to aqueous pearl luster concentrates with a content of esters of polyhydric carboxylic acids or hydroxycarboxylic acids, emulsifiers, and possibly polyols, a process for producing them, an additional process for producing pearl lustrous, surface-active preparations using the concentrates, and the use of esters of polyvalent carboxylic acids and hydroxycarboxylic acids as pearl luster waxes.

#### **State of the Art**

The soft, shimmering luster of pearls has exerted a special fascination on humans for millennia. Therefore it is no wonder that the manufacturers of cosmetic preparations attempt to lend their products an attractive, valuable, and substantial appearance. The first pearl luster, used in cosmetics since the Middle Ages, was a pearly, lustrous paste made of natural fish scales. At the beginning of this century it was discovered that bismuth oxychlorides are likewise capable of producing pearl luster. For modern cosmetics, on the other hand, pearl luster waxes, especially of the type of glycol mono- and difatty acid esters are significant; these are primarily used for producing pearl luster in hair shampoos and shower gels. A review of modern, pearl-lustrous formulations by A. Ansmann and R. Kawa can be found in *Parf. Kosm.* 75, 578 (1994).

The state of the art knows a number of formulations that impart the desired pearl luster to surface-active agents, for example from the two German Patent Applications DE-A1 3,843,572 and DE-A1 4,103,551 (Henkel), pearl luster concentrates in the form of flowable aqueous dispersions are known, which contain 15 to 40 wt% pearl lustrous components, 5 to 55 wt% emulsifiers, and

0.1 to 5 or 15 to 40 wt% polyols. The pearl luster waxes are acylated polyalkylene glycols, monoalkanolamides, linear, saturated fatty acids or ketosulfones. In the two European Patents EP-B1 0,181,773 and EP-B1 0,285,389 (Procter & Gamble), shampoo compositions are suggested that contain surfactants, non-volatile silicones, and pearl luster waxes. The subject of the European Patent Application EP-A2 0,205,922 (Henkel) is free-flowing pearl luster concentrates that contain 5 to 15 wt% acylated polyglycols, 1 to 6 wt% fatty acid monoethanolamides, and 1 to 5 wt% nonionic emulsifiers. In accordance with the teaching of the European Patent EP-B1 0,569,843 (Hoechst), nonionic, flowable pearl luster dispersions can also be obtained by producing mixtures of 5 to 30 wt% acylated polyglycols and 0.1 to 20 wt% selected nonionic surfactants. In addition, from the European Patent Application EP-A2 0,581,193 (Hoechst), free-flowing preservative-free pearl luster dispersions are known, which contain acylated polyglycol ethers, betaines, anionic surfactants, and glycerol. Finally, in European Patent Application EP-A1 0,684,302 (Th. Goldschmidt), the use of polyglycerol esters as crystallization aids for the production of pearl luster concentrates is suggested.

Despite the large numbers of agents, there is a continuing need on the market for new pearl luster waxes which, for example, in contrast to acylated polyglycols, contain no ethylene oxide units and are characterized compared to the products of the state of the art, even in the case when small quantities are used, by a brilliant luster that permits the simultaneous use of critical constituents such as silicones, without the stability of the formulations being impaired, and simultaneously contain ester  
→ groups so that adequate biodegradability is guaranteed, and which especially in concentrated form are easily transported and thus handled. The goal of the present invention thus consisted of supplying new pearl luster concentrates with the complex property profile described.

## Description of the Invention

The object of the invention is aqueous pearl luster concentrates containing - based on the nonaqueous fraction -

(a) 1 to 99.1 wt% ester of polyhydric, possibly hydroxy-functionalized carboxylic acids with fatty alcohols with 6 to 22 carbon atoms,

(b) 0.1 to 90 wt% anionic, nonionic, cationic, ampholytic and/or zwitterionic emulsifiers and

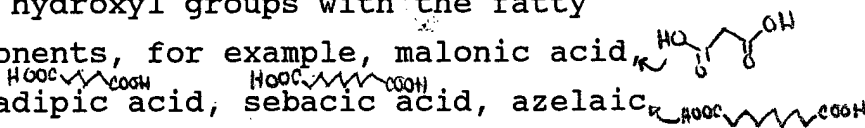
(c) 0 to 40 wt% polyols,

with the specification that the quantitative statements make up to 100 wt%.

Surprisingly, it was found that esters of polyvalent carboxylic and/or hydroxycarboxylic acids with fatty alcohols have excellent pearl luster properties and are characterized compared to the state of the art by a higher brilliance at lower use quantities, particular fineness of division, and storage stability. The pearl luster waxes are readily biodegradable, thinly fluid in concentrated form, and also permit the incorporation of problematic constituents such as silicones into cosmetic preparations.

### → Polyvalent Carboxylic Acid and Hydroxycarboxylic Acid Esters

In the pearl luster waxes that form component (a), known substances are involved which can be obtained according to the relevant processes of preparative organic chemistry. Usually the production of the esters takes place in a manner known in and of itself by base-catalyzed esterification of carboxylic acids and/or hydroxycarboxylic acids with 4 to 12 carbon atoms, 2 to 4 carboxyl groups, and 1 to 5 hydroxyl groups with the fatty alcohols. As the acid components, for example, malonic acid, maleic acid, fumaric acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, dodecanediacid, phthalic acid, isophthalic acid, and especially succinic acid as well as malic acid, citric acid, and especially tartaric acid and mixtures thereof come under consideration. The fatty alcohols contain 6 to 22, preferably 12



to 18 and especially 16 to 18 carbon atoms in the alkyl chain.

Typical examples are caproic<sup>C<sub>6</sub></sup> alcohol, caprylic<sup>lauryl</sup> alcohol, 2-ethylhexyl<sup>C<sub>8</sub></sup> alcohol, capric alcohol, lauryl alcohol, isotridecyl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, palmoleyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, petroselinyl alcohol, linolyl alcohol, linolenyl alcohol, elaeostearyl alcohol, arachyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol, emcyl alcohol, and brassidyl alcohol as well as industrial mixtures of these. The esters can be present as full esters or partial esters; mono- and especially diesters of the carboxylic or hydroxycarboxylic acid esters are preferably used. Typical examples are succinic acid mono- and dilauryl esters, succinic acid mono- and dicetearyl esters, succinic acid mono- and dilauryl esters, and distearyl esters, tartaric acid mono- and dilauryl esters, tartaric acid mono- and <sup>C<sub>12</sub></sup> dicoconut alkyl esters, tartaric acid mono- and dicetearyl<sup>C<sub>14</sub></sup> esters, citric acid mono-, di-, and trilauryl esters, citric mono-, di-, and tri-coconut alkyl esters as well as citric acid mono-, di-, and tri-cetearyl esters.

ALCOHOLS

Typical  
examples  
C<sub>6</sub><sup>+</sup>

The quantities of esters used based on the concentrates can amount to 1 to 99.9, preferably 5 to 75, preferably 10 to 50, and especially preferably 15 to 30 wt%.

### Emulsifiers

The pearl luster concentrates can contain as emulsifiers nonionic surfactants from at least one of the following groups:

- (b1) addition products of 2 to 30 mol ethylene oxide and/or 0 to 5 mol propylene oxide to linear fatty alcohols with 8 to 22 C atoms, to fatty acids with 12 to 22 C atoms, and to alkylphenols with 8 to 15 C atoms in the alkyl group;
- (b2) C<sub>12/18</sub>-fatty acid mono- and diesters of addition products of 1 to 30 mol ethylene oxide to glycerol;
- (b3) glycerol mono- and diesters and sorbitan mono- and diesters of saturated and unsaturated fatty acids with 6 to 22 carbon atoms and their ethylene oxide addition products;

- (b4) alkylmono- and -oligoglycosides with 8 to 22 carbon atoms in the alkyl radical and their ethoxylated analogs;
- (b5) addition products of 15 to 60 mol ethylene oxide to ricinus oil and/or hardened ricinus oil;
- (b6) polyol and especially polyglycerol esters such as polyglycerol polyricinoleate or polyglycerol poly-12-hydroxystearate. Also suitable are mixtures of compounds from several of these substance classes;
- (b7) addition products of 2 to 15 mol ethylene oxide to ricinus oil and/or hardened ricinus oil;
- (b8) partial esters on the basis of linear, branched, unsaturated or saturated C<sub>12/22</sub>-fatty acids, ricinoleic acid as well as 12-hydroxystearic acid and glycerol, polyglycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sugar alcohols (such as sorbitol) as well as polyglucosides (e.g., cellulose);
- (b9) trialkylphosphates;
- (b10) wool wax alcohol;
- (b11) polysiloxane-polyalkyl-polyether copolymers or corresponding derivatives;
- (b12) mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid, and fatty alcohol according to German Patent 1,165,574, and
- (b13) polyalkylene glycols.

The addition products of ethylene oxide and/or propylene oxide to fatty alcohols, fatty acids, alkylphenols, glycerine mono- and diesters as well as sorbitan mono- and diesters of fatty acids or to ricinus oil represent known, commercially available products. This involves mixtures of homologs, the mean ethoxylation degree of which corresponds to the ratio of the substance quantities of ethylene oxide and/or propylene oxide and substrate, with which the addition reaction is performed. C<sub>12/18</sub>-fatty acid mono- and diesters of addition products of ethylene

oxide to glycerol are known from German Patent 2,024,051 as lipid-restoring agents for cosmetic preparations.

C<sub>8/18</sub>-alkylmono- and oligoglycosides, their production, and their use as surface-active substances are known, for example, from US 3,839,318; US 3,707,535; US 3,547,828; DE-OS 1,943,689; DE-OS 2,036,472; and DE-A1 3,001,064, as well as EP-A 0,077,167. They are produced especially by reacting glucose or oligosaccharides with primary alcohols with 8 to 18 C atoms. It is true with regard to the glycoside radical that both monoglycosides in which a cyclic sugar radical is bound glycosidically to the fatty alcohol and oligomeric glycosides with an oligomerization degree of preferably up to about 8 are suitable. The oligomerization degree in this process is a stochastic mean value for which a homolog distribution customary for such technical products forms the basis.

In addition, the zwitterionic surfactants can be used as emulsifiers. The term "zwitterionic surfactants" is applied to surface-active compounds that contain at least one quaternary ammonium group and at least one carboxylate group and a sulfoxylate group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines such as the N-alkyl-N,N-dimethylammonium glycinate, for example coconut alkyl dimethylammonium glycinate; N-acylaminoethyl-N,N-dimethylammonium glycinate, for example coconut acylaminoethyl dimethylammonium glycinate; and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazolines with in each case 8 to 18 C atoms in the alkyl or acyl group as well as coconut acylaminoethyl-hydroxyethylcarboxymethyl glycinate. Particularly preferred is the fatty acid amide derivative known under the CTFA designation cocamidopropyl betaine. Likewise suitable emulsifiers are ampholytic surfactants. Ampholytic surfactants are defined as surface-active compounds which in addition to a C<sub>8/18</sub> alkyl or acyl group contain at least one free amino group in the molecule and at least one -COOH- or -SO<sub>3</sub>H group and are capable of forming internal salts. Examples of suitable ampholytic surfactants are

N-alkylglycines, N-alkylpropionic acids, N-alkylaminobutyric acids, N-alkyliminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyltaurines, N-alkylsarcosines, 2-alkylaminopropionic acids, and alkylaminoacetic acids each with 8 to 18 C atoms in the alkyl group. Particularly preferred ampholytic surfactants are N-coconut alkylaminopropionate, coconut acylaminoethylamino-propionate, and C<sub>12/18</sub>-acylsarcosine. In addition to the ampholytic emulsifiers, quaternary emulsifiers also come under consideration, wherein those of the type of esterquats, preferably methyl-quaternated difatty acid triethanolamine ester salts, are particularly preferred.

The pearl luster concentrates in accordance with the invention can contain the emulsifiers in quantities of 0.1 to 90, preferably 5 to 50 and especially 10 to 40 wt%.

### Polyols

Polyols that come under consideration as component (c) in accordance with the invention preferably have 2 to 15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups. Typical examples are:

- glycerol;
- alkylene glycols such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, and polyethylene glycols with an average molecular weight of 100 to 1000 Dalton;
- technical oligoglycerol mixtures with an inherent condensation degree of 1.5 to 10, for example technical diglycerol mixtures with a diglycerol content of 40 to 50 wt%;
- methylol compounds, for example trimethylol ethane, trimethylol propane, trimethylol butane, pentaerythritol, and dipentaerythritol;
- lower alkyl glucosides, especially those with 1 to 8 carbon atoms in the alkyl radical, for example methyl and butyl glucoside;



- sugar alcohols with 5 to 12 carbon atoms, for example sorbitol or mannitol;
- sugars with 5 to 12 carbon atoms, for example glucose or sucrose;
- amino sugars, for example glucamine.

The pearl luster concentrates in accordance with the invention can contain the polyols, preferably glycerol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, as well as polyethylene glycols with an average molecular weight in the range of 100 to 10000 [sic] in quantities of 0.1 to 40, preferably 0.5 to 15, and especially 1 to 5 wt%.

#### **Preparation methods**

In a preferred embodiment which is likewise an object of the invention, the production of the pearl luster concentrates is accomplished in that a mixture of components (a), (b), and (c) is prepared, heated to a temperature that is from 1 to 30° above the melting point of the mixture, mixed with the required amount of water of about the same temperature, and then cooled to room temperature. It is also possible to present a concentrated aqueous (anionic) surfactant paste, stir in the pearl luster wax in the presence of heat, and then dilute the mixture with additional water to the desired concentration or to perform the mixing in the presence of polymeric hydrophilic thickeners, for example hydroxypropylcelluloses, xanthan gum, or the polymers of the carbomer type.

#### **Commercial Utility**

The pearl luster concentrates in accordance with the invention are suitable for establishing cloudiness in surface-active preparations, for example shampoos for the hair or manual dishwashing detergents. An additional object of the invention is therefore a process for producing clouded and pearly lustrous liquid, aqueous preparations of water-soluble surface-active

substances, in which the pearl luster concentrates are added to the clear, aqueous preparations at 0 to 40°C in a quantity of 0.5 to 40, preferably 1 to 20 wt% of the preparation and distributed therein by agitation.

### Surfactants

The surface-active preparations, which as a rule have a non-aqueous fraction in the range of 1 to 50 and preferably 5 to 35 wt%, can contain nonionic, anionic, cationic, and/or amphoteric or amphoteric [sic] surfactants, the share of which in the agents usually amounts to about 50 to 99 and preferably 70 to 90 wt%. Typical examples of anionic surfactants are soaps, alkylbenzene sulfonates, alkane sulfonates, olefin sulfonates, alkylether sulfonates, glycerol ether sulfonates,  $\alpha$ -methylester sulfonates, sulfofatty acids, alkyl sulfates, fatty alcohol ether sulfates, glycerol ether sulfates, hydroxy mixed ether sulfates, monoglyceride (ether) sulfates, fatty acid amide (ether) sulfates, mono- and dialkylsulfosuccinates, mono- and dialkylsulfosuccinamates, sulfotriglycerides, amide soaps, ether carboxylic acids and their salts, fatty acid isothionates, fatty acid sarcosinates, fatty acid taurides, N-acylamino acids such as acyl lactates, acyl tartrates, acyl glutamates, and acyl aspartates, alkyloligoglucoside sulfates, protein fatty acid condensates (especially wheat-based vegetable products) and alkyl (ether) phosphates. Insofar as the anionic surfactants contain polyglycol ether chains, these can have a conventional but preferably a narrowed homolog distribution. Typical examples of nonionic surfactants are fatty alcohol polyglycol ethers, alkylphenol polyglycol ethers, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amide polyglycol ethers, fatty amine polyglycol ethers, alkoxylated triglycerides, mixed ethers or mixed formals, alk(en)yloligoglycosides, fatty acid-N-alkylglucamides, protein hydrolysates (especially wheat-based vegetable products), polyol fatty acid esters, sugar esters, sorbitan esters, polysorbate and amine oxides. If the nonionic surfactants contain polyglycol

ether chains, they can have a conventional but preferably a narrowed homolog distribution. Typical examples of cationic surfactants are quaternary ammonium compounds and esterquats, especially quaternated fatty acid trialkanolamine ester salts. Typical examples of amphoteric and zwitterionic surfactants are alkyl betaines, alkyl amidobetaines, aminopropionates, aminoglycinates, imidazolinium betaines, and sulfobetaines. All the surfactants mentioned are known compounds. In terms of structure and production of these substances, reference may be made to relevant review articles, for example J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, p. 54-24, or J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive" [Catalysts, Surfactants, and Mineral Oil Additives], Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, p. 123-217. The same surfactants can also be used directly for producing the pearl luster concentrates.

#### **Auxiliaries and Additives**

The surface-active preparations to which the pearl luster concentrates in accordance with the invention are added can contain additional auxiliaries and additives, for example oily substances, superfatting agents, stabilizers, waxes, consistency-imparting agents, thickeners, cationic polymers, silicone compounds, biogenic active ingredients, anti-dandruff agents, film-forming agents, preservatives, hydrotropes, solubilizers, UV absorbers, colors, and perfumes.

As oily substances, for example, Guerbet alcohols on the basis of fatty alcohols with 6 to 18, preferably 8 to 10 carbon atoms, esters of linear  $C_6-C_{20}$  fatty acids with linear  $C_6-C_{20}$  fatty alcohols, esters of branched  $C_6-C_{13}$  carboxylic acids with linear  $C_6-C_{20}$  fatty alcohols, esters of linear  $C_6-C_{18}$  fatty acids with branched alcohols, especially 2-ethylhexanol, esters of linear and/or branched fatty acids with polyhydric alcohols (for example dimer diol or trimer triol) and/or Guerbet alcohols, triglycerides on the basis of  $C_6-C_{10}$  fatty acids, vegetable oils,

branched primary alcohols, substituted cyclohexanes, Guerbet carbonates, dialkyl ethers and/or aliphatic or naphthenic hydrocarbons come under consideration.

As superfatting agents, substances such as lanolin and lecithin as well as polyethoxylated or acylated lanolin and lecithin derivatives, polyol fatty acid esters, monoglycerides, and fatty acid alkanolamides may be used, wherein the latter simultaneously serve as foam stabilizers. As the consistency-imparting agents, primarily fatty alcohols with 12 to 22 and preferably 16 to 18 carbon atoms come under consideration. A combination of these substances with alkyl oligoglucosides and/or fatty acid-N-methylglucamides of the same chain length and/or polyglycerolpoly-12-hydroxystearates are preferred. Suitable thickeners are, for example, polysaccharides, especially xanthan gum, guar guar, agar agar, alginates and tyloses, carboxymethylcelluloses and hydroxyethylcelluloses, also higher molecular weight polyethylene glycol mono- and diesters of fatty acids, polyacrylates, polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone, surfactants such as ethoxylated fatty acid glycerides, esters of fatty acids with polyols such as pentaerythritol or trimethylol propane, fatty alcohol ethoxylates with narrowed homolog distribution or alkyloligoglucosides as well as electrolytes such as sodium chloride and ammonium chloride come under consideration.

Suitable cationic polymers are, for example, cationic cellulose derivatives, cationic starches, copolymers of diallyl ammonium salts and acrylamides, quaternated vinylpyrrolidone/vinylimidazole polymers such as Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen, FRG), condensation products of polyglycols and amines, quaternated collagen polypeptides such as lauryl dimmonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grunau GmbH), quaternized wheat polypeptides, polyethylenimine, cationic silicon polymers such as amidomethicones or Dow Corning [sic], Dow Corning Co./US, copolymers of adipic acid and dimethylaminohydroxypropyl diethylenetriamine (Cartaetine®,

Sandoz, Switzerland), polyaminopolyamides as described, for example, in FR-A 2,252,840 and their cross-linked water-soluble polymers, cationic chitin derivatives such as quaternized chitosan, possibly in a microcrystalline distribution, condensation products of dihaloalkyls such as dibromobutane with bisdialkylamines such as bis-dimethylamino-1,3-propane, cationic guar gum such as Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 from Celanese/US, quaternized ammonium salt polymers such as Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 of Miranol/US.

Suitable silicone compounds are, for example, dimethylpolysiloxanes, methyl-phenylpolysiloxanes, cyclic silicones, as well as amino-, fatty acid-, alcohol-, polyether-, epoxy-, fluoro-, and/or alkyl-modified silicone compounds, which may be liquid or in resinous form at room temperature. Typical examples of fats are glycerides; possible waxes may include beeswax, paraffin wax, or microwaxes, possibly in combination with hydrophilic waxes, such as cetylstearyl alcohol. In the sense of the invention, in addition to the hydroxycarboxylic acid esters, additional known pearl luster waxes such as mono- and difatty acid esters of polyalkylene glycols or partial glycerides may be used. Metal salts of fatty acids such as magnesium, aluminum, and/or zinc stearate may be used as stabilizers. Biogenic substances may include, for example, bisabolol, allantoin, phytanetriol, panthenol, AHA acids, plant extracts, and vitamin complexes. Anti-dandruff agents may include climbazol, octopirox, and zinc pyrethione. Conventional film formers are, for example, chitosan, microcrystalline chitosan, quaternized chitosan, polyvinylpyrrolidone, vinylpyrrolidone, vinyl acetate copolymers, polymers of the acrylic acid series, quaternary cellulose derivatives, collagen, hyaluronic acid or its salts, and similar compounds. In addition, to improve the flow behavior, hydrotropes such as ethanol, isopropyl alcohol, propylene glycol, or glucose may be used. Suitable preservatives include, for example, phenoxyethanol, formaldehyde solution, parabens, pentanediol, or sorbic acid. As coloring materials the

suitable and approved substances for cosmetic purposes may be used, as are summarized for example in the publication "Cosmetic Coloring Agents" of the Dyestuff Commission of the German Research Association, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, pages 81-106. These coloring agents are usually used in concentrations of 0.001 to 0.1 wt%, based on the total mixture.

The total share of the auxiliaries and additives can amount to 1 to 50, preferably 5 to 40 wt%, based on the agent. The agents can be prepared by the usual cold or hot processes; the phase inversion temperature method is preferably used.

A final object of the invention pertains to the use of esters of polyvalent, possibly hydroxy-substituted carboxylic acids with fatty alcohols with 6 to 22 carbon atoms as pearl luster waxes for producing surface-active preparations.

### Examples

The pearl luster concentrates R1 to R6 in accordance with the invention as well as the comparison mixture R7 were stored for 14 days at 40°C and the viscosity determined by the Brookfield method in an RVT viscometer (23°C, 10 rpm, spindle 5). Then aqueous hair shampoo formulations were prepared by mixing the starting materials at 50°C, containing in each case 2 g of the pearl luster concentrates R1 to R7, 15 g coconut fatty alcohol + 2EO sulfate sodium salt, 3 g dimethylpolysiloxane, 5 g coconut alkyl glucoside, and 1.5 g of an esterquat (water to make 100 wt%). The fine division of the pearl luster crystals in the hair shampoos was evaluated visually under a microscope on a scale of 1 = very fine crystals to 5 = coarse crystals. The pearl luster was likewise evaluated on a scale from 1 = brilliant to 5 = dull; the clouding was determined visually and rated as (+) = cloudy or (-) = cloud-free. The compositions and results are summarized in Table 1. All quantitative statements are given in wt%.

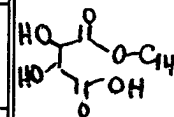
20% tartrate

→ 0.4%

in shampoo  
formulation

Table 1  
Composition and performance of pearl luster concentrates

Composition	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Tartaric acid monocetearyl ester	25	--	20	20	--	--	--
Citric acid dicoconut alkyl ester	--	25	--	--	--	--	--
Succinic acid dicetearyl ester	--	--	--	--	25	--	--
Succinic acid distearyl ester	--	--	--	--	--	25	--
Ethylene glycol distearate	--	--	5	5	--	--	25
Coconut alcohol + 4EO	5	5	5	--	5	5	5
Coconut alkyl glucoside	9	9	9	15	9	9	9
Coconut fatty acid betaine	5	5	5	4	5	5	5
Glycerol	5	5	5	5	5	5	5
Water	ad 100						
Viscosity of the concentrates [mPas]							
-after 1 day, 40°C	8,000	8,000	5,400	8,000	8,000	8,000	9,500
-after 14 days, 40°C	7,500	7,400	5,000	7,800	7,800	7,700	7,200
Pearl luster in the formulation							
-Brilliance	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	2.0
-Fine division	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.0	3.0
-Clouding	-	-	-	-	-	-	+



### Claims

1. Aqueous pearl luster concentrates, containing - based on the non-aqueous fraction -

(a) 1 to 99.9 wt% ester of polyvalent, possibly hydroxy-substituted carboxylic acids and fatty alcohols with 6 to 22 carbon atoms,

(b) 0.1 to 90 wt% anionic, nonionic, cationic, ampholytic, or zwitterionic emulsifiers and

(c) 0 to 40 wt% polyols,

with the specification that the quantitative statements add up to 100 wt%.

2. Pearl luster concentrates in accordance with Claim 1, characterized in that as component (a) they contain esters of tartaric acid, malic acid, citric acid, and/or succinic acid.

3. Pearl luster concentrates in accordance with Claims 1 and 2, characterized in that as component (a) they contain esters of fatty alcohols with 12 to 18 carbon atoms.

4. Pearl luster concentrates in accordance with Claims 1 to 3, characterized in that as component (b) they contain emulsifiers selected from the group formed by:

(b1) addition products of 2 to 30 mol ethylene oxide and/or 0 to 5 mol propylene oxide to linear fatty alcohols with 8 to 22 C atoms, to fatty acids with 12 to 22 C atoms, and to alkylphenols with 8 to 15 C atoms in the alkyl group;

(b2) C<sub>12/18</sub>-fatty acid mono- and diesters of addition products of 1 to 30 mol ethylene oxide to glycerol;

(b3) glycerol mono- and diesters and sorbitan mono- and diesters of saturated and unsaturated fatty acids with 6 to 22 carbon atoms and their ethylene oxide addition products;

(b4) alkylmono- and -oligoglycosides with 8 to 22 carbon atoms in the alkyl radical and their ethoxylated analogs;



- (b5) addition products of 15 to 60 mol ethylene oxide to ricinus oil and/or hardened ricinus oil;
- (b6) polyesters;
- (b7) addition products of 2 to 15 mol ethylene oxide to ricinus oil and/or hardened ricinus oil;
- (b8) partial esters on the basis of linear, branched, unsaturated or saturated C<sub>12/22</sub>-fatty acids, ricinoleic acid as well as 12-hydroxystearic acid and glycerol, polyglycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sugar alcohols and polyglucosides;
- (b9) trialkylphosphates;
- (b10) wool wax alcohol;
- (b11) polysiloxane-polyalkyl-polyether copolymers or corresponding derivatives;
- (b12) mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid, and fatty alcohols;
- (b13) polyalkylene glycols.

5. Pearl luster concentrates in accordance with Claims 1 to 4, characterized in that as component (b) they contain emulsifiers of the type of the zwitterionic surfactants and/or esterquats.

6. Pearl luster concentrates in accordance with Claims 1 to 5, characterized in that as component (c) they contain 0.1 to 40 wt% glycerol, 1,2-propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, and/or polyethylene glycols with an average molecular weight in the range of 100 to 1000 Dalton.

7. Process for producing pearl luster concentrates in accordance with Claim 1, characterized in that a mixture of components (a), (b), and (c) is prepared, heated to a temperature that is 1 to 30° above the melting point of the mixture, mixed with the required amount of water at approximately the same temperature, and then cooled to room temperature.

8. Process for producing cloudy and pearly lustrous liquid, aqueous preparations of water-soluble surface-active substances, in which pearl luster concentrates in accordance with Claims 1 to 7 are added to the clear aqueous preparations at 0 to 40°C in a quantity of 0.5 to 40 wt% of the preparation and distributed therein by agitation.

9. Use of esters of polyvalent, possibly hydroxy-functionalized carboxylic acids with fatty alcohols with 6 to 22 carbon atoms as pearl luster waxes for producing surface-active preparations.

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 21 681 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 21 681.8  
㉑ Anmeldetag: 30. 5. 96  
㉒ Offenlegungstag: 4. 12. 97

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 11 D 1/94**  
C 11 D 1/83  
A 61 K 7/075  
A 61 K 7/50  
// C07C 69/675,  
69/40,31/18,43/10,  
43/13,C07H 15/04,  
C07C 229/00

99-6-38

DE 196 21 681 A 1

㉗ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:  
Ansmann, Achim, Dr., 40699 Erkrath, DE; Kawa, Rolf,  
40789 Monheim, DE; Podubrin, Stefan, Dr., 45481  
Mülheim, DE; Westfechtel, Alfred, Dr., 40724 Hilden,  
DE

㉙ Entgegenhaltungen:  
DE 32 12 420 A1  
Pat. Abstr. Jap. C-117, Aug.3, (1982) Vol.6/No.143zu  
JP 57-67510 A;  
Pat. Abstr. Jap. C-594, May 11, (1989) Vol.13/ No.199  
zu JP 1-22336 A;

RECEIVED  
AIR PRODUCTS & CHEMICALS, INC.

MAY 24 1999

INFORMATION & LIBRARY SERVICES

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Wäßrige Perlganzkonzentrate

㉛ Es werden neue wäßrige Perlganzkonzentrate vorgeschla-  
gen, enthaltend - bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil -  
(a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenen-  
falls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoho-  
len mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
(b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische,  
ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie  
(c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,  
mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100  
Gew.-% ergänzen.

THE BRITISH LIBRARY

1 - 6 JAN 1998  
SCIENCE REFERENCE AND  
INFORMATION SERVICE

E 196 21 681 A 1

und vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% aufweisen, können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 50 bis 99 und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycoester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Amine. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-salze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54—124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123—217 verwiesen. Die gleichen Tenside können auch unmittelbar zur Herstellung der Periglänzkonzentrate eingesetzt werden.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, denen die erfindungsgemäßen Periglänzkonzentrate zugesetzt werden, können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Ölkörper, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ — $C_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ — $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ — $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ — $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ — $C_{18}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ — $C_{10}$ -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeeogter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammiumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Ninylimidazol-Polymere wie z. B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat® L, Grünau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentrimamin (Cartaetine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenal-kylen wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar®, C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft wäßrige Perlglanzkonzentrate mit einem Gehalt an Estern mehrwertiger Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren, Emulgatoren und gegebenenfalls Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von perlglänzenden oberflächenaktiven Zubereitungen unter Verwendung der Konzentrate sowie die Verwendung von Estern mehrwertiger Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren als  
10 Perlglanzwachse.

## Stand der Technik

Der weich schimmernde Glanz von Perlen hat auf den Menschen schon seit Jahrtausenden eine besondere  
15 Faszination ausgeübt. Es ist daher kein Wunder, daß die Hersteller von kosmetischen Zubereitungen versuchen, ihren Produkten ein attraktives, wertvolles und gehaltvolles Erscheinungsbild zu verleihen. Der erste seit dem Mittelalter in der Kosmetik eingesetzte Perlglanz war eine perlglänzende Paste aus natürlichen Fischschuppen. Zu Anfang dieses Jahrhunderts entdeckte man, daß Wismutoxidchloride ebenfalls in der Lage sind, Perlglanz zu erzeugen. Für die moderne Kosmetik sind hingegen Perlglanzwachse, insbesondere vom Typ der Glycolmono- und -difettsäureester von Bedeutung, die überwiegend zur Erzeugung von Perlglanz in Haarshampoos und  
20 Duschgelen eingesetzt werden. Eine Übersicht zu modernen, perlglänzenden Formulierungen findet sich von A. Ansmann und R. Kawa in Parf. Kosm. 75, 578 (1994).

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Formulierungen, die oberflächenaktiven Mitteln den gewünschten Perlglanz verleihen. So sind beispielsweise aus den beiden Deutschen Patentanmeldungen DE-A1 38  
25 43 572 und DE-A1 41 03 551 (Henkel) Perlglanzkonzentrate in Form fließfähiger wäßriger Dispersionen bekannt, die 15 bis 40 Gew.-% perlglänzender Komponenten, 5 bis 55 Gew.-% Emulgatoren und 0,1 bis 5 bzw. 15 bis 40 Gew.-% Polyole enthalten. Bei den Perlglanzwachsen handelt es sich um acylierte Polyalkylenglycole, Monoalkanolamide, lineare, gesättigte Fettsäuren oder Ketosulfone. In den beiden Europäischen Patentschriften EP-B1 0 181 773 und EP-B1 0 285 389 (Procter & Gamble) werden Shampooszusammensetzungen vorgeschlagen, die Tenside, nicht-flüchtige Silicone und Perlglanzwachse enthalten. Gegenstand der Europäischen  
30 Patentanmeldung EP-A2 0 205 922 (Henkel) sind fließfähige Perlglanzkonzentrate, die 5 bis 15 Gew.-% acylierte Polyglycole, 1 bis 6 Gew.-% Fettsäuremonoethanolamide und 1 bis 5 Gew.-% nichtionische Emulgatoren enthalten. Gemäß der Lehre der Europäischen Patentschrift EP-B1 0 569 843 (Hoechst) lassen sich nichtionische, fließfähige Perlglanzdispersionen auch erhalten, indem man Mischungen von 5 bis 30 Gew.-% acylierten Polyglycolen und 0,1 bis 20 Gew.-% ausgewählten nichtionischen Tensiden herstellt. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A2 0 581 193 (Hoechst) sind ferner fließfähige, konservierungsmittelfreie Perlglanzdispersionen bekannt, die acylierte Polyglycolether, Betaine, Aniontenside und Glycerin enthalten. Schließlich wird in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0 684 302 (Th. Goldschmidt) die Verwendung von Polyglycerinestern als  
35 Kristallisationshilfsmittel für die Herstellung von Perlglanzkonzentraten vorgeschlagen.

Trotz der Vielzahl von Mitteln besteht im Markt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Perlglanzwachsen, die  
40 beispielsweise im Gegensatz zu acylierten Polyglycolen keine Ethylenoxideinheiten aufweisen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik auch bei verminderter Einsatzmenge durch einen brillanten Glanz auszeichnen, die die Mitverwendung kritischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise von Siliconen zulassen, ohne daß die Stabilität der Formulierungen beeinträchtigt wird, gleichzeitig über Estergruppen verfügen, damit eine  
45 ausreichende biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist und die insbesondere in konzentrierter Form noch leicht beweglich und damit handhabbar sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Perlglanzkonzentrate mit dem geschilderten komplexen Anforderungsprofil zur Verfügung zu stellen.

## Beschreibung der Erfindung

50 Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend — bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil —

- 55 (a) 1 bis 99,1 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
(b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie  
(c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

60 mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Ester von mehrwertigen Carbon- und/oder Hydroxycarbonsäuren mit Fettalkoholen ausgezeichnete perlglänzende Eigenschaften besitzen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik durch eine höhere Brillanz bei geringerer Einsatzmenge, besondere Feinteiligkeit und Lagerstabilität auszeichnen. Die Perlglanzwachse sind leicht biologisch abbaubar, in konzentrierter Form dünn-  
65 flüssig und erlauben auch die Einarbeitung von problematischen Inhaltsstoffen wie beispielsweise Siliconen in kosmetische Zubereitungen.

(b8) Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen sowie Polyglucosiden;

(b9) Trialkylphosphaten;

(b10) Wollwachsalkoholen;

(b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechenden Derivaten;

(b12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkoholen;

(b13) Polyalkylenglycolen.

5. Perglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren vom Typ der zwitterionischen Tenside und/oder Esterquats enthalten.

6. Perglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) 0,1 bis 40 Gew.-% Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol und/oder Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 Dalton enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung zur Herstellung von Perglanzkonzentraten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.

8. Verfahren zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C Perglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 7 in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

9. Verwendung von Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen als Perglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

Tabelle 1

## Zusammensetzung und Performance von Perlglanzkonzentraten

Zusammensetzung	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Weinsäuremonocetearylester	25	-	20	20	-	-	-
Citronensäuredikokosalkylester	-	25	-	-	-	-	-
Bernsteinsäuredicetearylester	-	-	-	-	25	-	-
Bernsteinsäuredistearylester	-	-	-	-	-	25	-
Ethylenglycoldistearat	-	-	5	5	-	-	25
Kokosalkohol+4EO	5	5	5	-	5	5	5
Kokosalkylglucosid	9	9	9	15	9	9	9
Kokosfettsäurebetain	5	5	5	4	5	5	5
Glycerin	5	5	5	5	5	5	5
Wasser	ad 100						
Viskosität der Konzentrate [mPas]							
- nach 1 d, 40°C	8.000	8.000	5.400	8.000	8.000	8.000	9.500
- nach 14 d, 40°C	7.500	7.400	5.000	7.800	7.800	7.700	7.200
Perlglanz in der Formulierung							
- Brillanz	1,5	1,5	1,0	1,5	1,5	1,5	2,0
- Feinteiligkeit	1,5	1,5	1,5	2,0	1,5	1,0	3,0
- Trübung	-	-	-	-	-	-	+

## Patentansprüche

1. Wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend — bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil —
  - (a) 1 bis 99,9 Gew.-% Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
  - (b) 0,1 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren sowie
  - (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,
 mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.
2. Perlglanzkonzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Ester der Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und/oder Bernsteinsäure enthalten.
3. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Ester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten.
4. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von:
  - (b1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
  - (b2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
  - (b3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
  - (b4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;
  - (b5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - (b6) Polyolestern;
  - (b7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol in Frage. Im Sinne der Erfindung können neben den Hydroxycarbonsäureestern auch weitere bekannte Perlglanzwachse wie insbesondere Mono und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen oder Partialglyceride eingesetzt werden. Als Stabilisatoren können 5 Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrithion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acryl- 10 säurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der 15 Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81—106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugs- 20 weise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen als Perlglanzwachse zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen.

### Beispiele

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate R1 bis R6 sowie die Vergleichsmischung R7 wurden 14 Tage bei 40°C gelagert und die Viskosität nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (23°C, 10 Upm, Spindel 5) bestimmt. Anschließend wurden wäßrige Haarshampooformulierungen durch Vermischen der Ein- 30 satzstoffe bei 50°C zubereitet, die jeweils 2 g der Perlglanzkonzentrate R1 bis R7, 15 g Kokosfettalkohol + 2EO-sulfat-Natriumsalz, 3 g Dimethylpolysiloxan, 5 g Kokosalkylglucosid und 1,5 g eines Esterquats (Wasser ad 100 Gew.-%) enthielten. Die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle in den Haarshampoos wurde unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell 35 bestimmt und mit (+) = trüb oder (−) = trübungsfrei beurteilt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%.



Bei den Perlganzwachsen, die die Komponente (a) bilden, handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Ester in an sich bekannter Weise durch basenkatalysierte Veresterung von Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, 2 bis 4 Carboxyl- und 1 bis 5 Hydroxylgruppen mit den Fettalkoholen. Als Säurekomponente kommen beispielsweise Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure Phthalsäure, Isophthalsäure und insbesondere Bernsteinsäure sowie Äpfelsäure, Citronensäure und insbesondere Weinsäure und deren Mischungen in Betracht. Die Fettalkohole enthalten 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Emcylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Ester können als Voll- oder Partialester vorliegen, vorzugsweise werden Mono- und vor allem Diester der Carbon- bzw. Hydroxycarbonsäuren eingesetzt. Typische Beispiele sind Bernsteinsäuremono- und -dilauryl- ester, Bernsteinsäuremono- und -dicetearylester, Bernsteinsäuremono- und -distearylester, Weinsäuremono- und -dilaurylester, Weinsäuremono- und -dikokosalkylester, Weinsäuremono- und -dicetearylester, Citronensäuremono-, -di- und -trilaurylester, Citronensäuremono-, -di- und -trikokosalkylester sowie Citronensäuremono-, -di- und -tricitetearylester.

Die Einsatzmenge der Ester bezogen auf die Konzentrate kann 1 bis 99,9, üblicherweise 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% betragen.

### Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Perlganzkonzentrate können als Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (b2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>12/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (b9) Trialkylphosphate;
- (b10) Wollwachsalkohole;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
- (b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside

werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammonium glycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe- im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub> Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Emulgatoren in Mengen von 0,1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% enthalten.

### Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als Komponente (c) in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die Polyole, vorzugsweise Glycerin, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.0000 in Mengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

### Herstellverfahren

In einer bevorzugten Ausführungsform, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, erfolgt die Herstellung der Perlglanzkonzentrate, indem man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30° C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Ferner ist es möglich, eine konzentrierte wäßrige (Anion-)Tensidpaste vorzulegen, das Perlglanzwachs in der Wärme einzurühren und die Mischung anschließend mit weiterem Wasser auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen oder das Vermischen in Gegenwart polymerer hydrophiler Verdickungsmittel, wie etwa Hydroxypropylcellulosen, Xanthan Gum oder Polymeren vom Carborner-Typ durchzuführen.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate eignen sich zur Einstellung einer Trübung in oberflächenaktiven Zubereitungen wie beispielsweise Haarshampoos oder manuellen Geschirrspülmitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung getrübler und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40° C die Perlglanzkonzentrate in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

### Tenside

Die oberflächenaktiven Zubereitungen, die in der Regel einen nicht-wäßrigen Anteil im Bereich von 1 bis 50